

**Ю. А. Авдеева^{1*}, И. В. Лужкова¹, А. Н. Ермаков¹, Л. Х. Аскарова²,
Ю. Г. Зайнулин¹**

¹ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург

*y-avdeeva@list.ru

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИКАРБИДА МОЛИБДЕНА В УСЛОВИЯХ ПЛАЗМЕННОЙ ПЕРЕКОНДЕНСАЦИИ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АЗОТНОЙ ПЛАЗМЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ МОЛИБДЕНА И МОЧЕВИНЫ

Методом плазмохимического синтеза по схеме плазменной переконденсации в низкотемпературной азотной плазме из механической смеси металлического молибдена и мочевины получен нанокристаллический порошок оксикарида молибдена со структурой типа NaCl, который был аттестован методами рентгенографии, растровой электронной микроскопии и энргодисперсионного анализа.

Ключевые слова: плазмохимический синтез, плазменная переконденсация, низкотемпературная азотная плазма, оксикарид молибдена, рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, энргодисперсионный микроанализ.

***Yu. A. Avdeeva, I. V. Luzhkova, A. N. Ermakov, L. Kh. Askarova,
Yu. G. Zainulin***

OBTAINING OF MOLYBDENUM OXYCARBIDE IN CONDITIONS OF PLASMA RECONDENSATION IN A LOW-TEMPERATURE NITROGEN PLASMA OF MECHANICAL MIXTURE OF MOLYBDENUM AND UREA

A nanocrystalline powder of oxycarbide molybdenum with a NaCl structure was obtained by the method of plasma-chemical synthesis according to the plasma-recondensation scheme in a low-temperature nitrogen plasma from the mechanical mixture of metallic molybdenum and urea, which was certified by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and energy-dispersive analysis.

Keywords: plasma-chemical synthesis, plasma recondensation, low-temperature nitrogen plasma, molybdenum oxycarbide, X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, energy-dispersive microanalysis.

В ряде литературных источников [1] приводятся сведения о том, что низкотемпературная плазма (до 10^4 К) может выступать как квазиравновесная термодинамическая система, в которой соблюдаются

законы равновесной термодинамики. При этом следует отметить, что непосредственно сама плазма выступает только в качестве высокоинтенсивного теплового источника. С другой стороны, в соответствии с уравнением Аррениуса в условиях плазмохимического синтеза за счет значительного повышения температуры, скорости химических реакций резко увеличиваются, исходные материалы в процессе прохождения через плазмотрон, как правило, переходят в атомарное состояние, а при попадании в закалочную камеру, заполненную газом, переконденсируются со скоростью 10^5 К/с в нано- и ультрадисперсное состояние, разделяемое в дальнейшем на стадии классифицирования фракций в циклоне вихревого типа (как правило, смесь ультра- и нанодисперсных частиц) и тканевом фильтре рукавного типа (наночастицы). После разделения все фракции подвергаются принудительной пассивации, что обеспечивает длительное хранение ультрадисперсных и нанокристаллических материалов в нормальных условиях. Ввиду квазиравновесного состояния плазмы, химический состав продуктов плазмохимического синтеза, в том числе и плазменной перконденсации, детальное описание которой приведено в [2], характеризуется наличием карбидов, нитридов, карбонитридов и других соединений элементов, в зависимости от состава применяемого плазмообразующего газа и газа-охлаждителя, также на поверхности наночастиц могут присутствовать металлы в виде плакирующего слоя, реакционная способность которых не позволяет формировать карбидно-нитридные соединения в нормальных равновесных условиях. К таким металлам можно отнести, например, никель, кобальт или молибден. Относительно металлического молибдена можно сказать, что он будет выделяться в свободном виде только при значительном переизбытке в присутствии более сильного карбидообразователя или нехватке плазмообразующего газа. С точки зрения термодинамики [3] формирование кубических карбидных соединений молибдена в равновесных условиях более затруднительно по сравнению с карбидами или нитридами титана. Это связано с наличием в системе Mo - C карбида Mo_2C гексагональной модификации, отличающегося большей стабильностью по сравнению с кубическим MoC. В то же время, с точки зрения окисляемости, тугоплавкие соединения титана менее подвержены окислению по сравнению с карбидами и нитридами молибдена. Причем диффузия кислорода в молибденсодержащих веществах, по данным [4] протекает намного интенсивнее, что делает практически невозможной стабилизацию оксикарбидных и оксинитридных фаз молибдена с кубической структурой типа NaCl керамическими методами. В то же время имеются сведения [5] химического и кристаллографического характера о возможности получения оксикарида молибдена. В плане инноваций

оксикарбид молибдена может использоваться в качестве катализатора при переработке метана, о чем говорится в работе [6].

Таблица 1

Результаты РФА фракций Мо–О–С, полученных в ходе плазменной перегонки в низкотемпературной азотной плазме

Фракция	Состав, пр. гр., параметры
2Мо + 1С (бункер)	Мо (Im-3m); 47,56 масс %; a = 3,1389 С (p63/mmc); 52,40 масс %; a = 2,4441, c = 6,7022
2Мо + 1С (фильтр)	Мо (Im-3m), 33,23 масс %, a = 3,1470 МоОС (Fm-3m), 24,61 масс %, a = 4,1520 С (p63/mmc), 42,15 масс %, a = 2,4700, c = 6,7900

Таблица 2

Результаты EDX-анализа оксикарбида молибдена, полученного в результате плазменной перегонки в низкотемпературной азотной плазме

Точка	Элементы, масс. %			Точка	Элементы, масс. %		
	С	О	Мо		С	О	Мо
	MoOC-b				448f(Mo+mochevina)(1)		
1	—	1,25	98,75	1	—	19,58	80,42
2	—	3,18	96,82	2	—	24,85	75,15
3	—	1,13	98,97	3	—	22,98	77,02
4	—	2,52	97,48	4	—	11,89	88,11
5	—	5,32	94,68	5	—	30,99	69,01
6	4,24	5,52	90,24	6	—	19,98	80,02
7	13,83	15,64	70,53	7	—	27,93	72,07
8	3,2	7,68	89,12	8	—	24,87	75,13
9	—	2,37	97,63	9	—	22,03	77,97
10	16,82	74,84	8,34	10	—	21,91	78,09
11	2,14	14,1	83,76				
12	63,82	9,78	26,41				
13	2,18	4,65	93,17				
14	—	8,46	91,54				

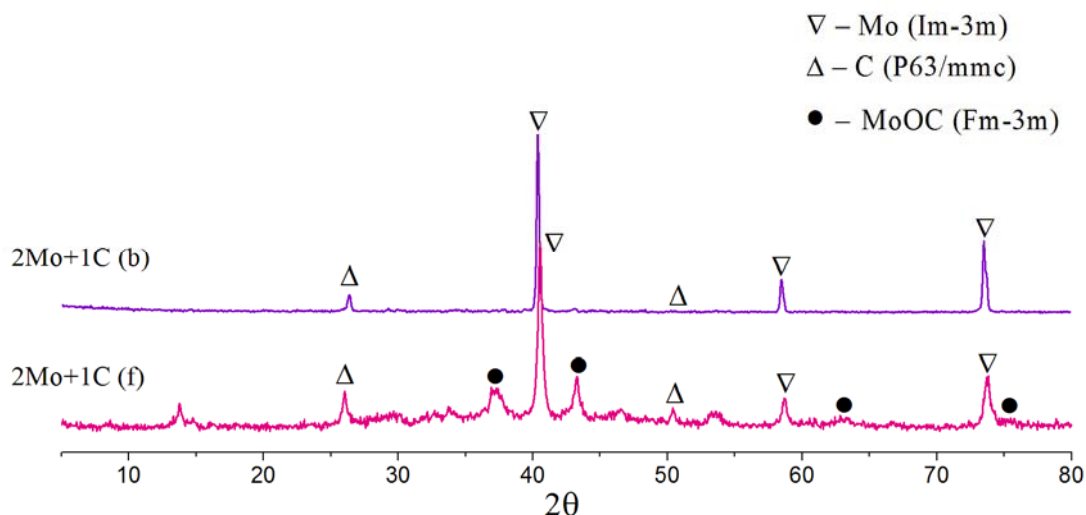


Рис. Рентгенограммы фракций Mo–O–C, полученных в ходе плазменной переконденсации в низкотемпературной азотной плазме

В настоящей работе, методом плазмохимического синтеза по схеме плазменной переконденсации в низкотемпературной азотной плазме (4000 – 6000 °С) из механической смеси металлического молибдена и мочевины в соотношении по массе 2 : 1, на фильтре рукавного типа была получена нанокристаллическая композиция, химический состав которой по данным рентгенографических исследований (рис., табл.1) представлял собой смесь металлического молибдена кубической модификации (пр.гр. Im-3m) и нанокристаллического оксикарбида молибдена MoOC (пр.гр. Fm-3m). С учетом ряда предыдущих работ можно утверждать, что в процессе переконденсации образуется «core-shell»-структура, в которой в качестве ядра может выступать более тугоплавкий оксикарид MoOC, а в качестве оболочки – металлический молибден. Такая трактовка формирования нанокристаллической композиции подтверждается и разницей температур кристаллизации каждой из фаз. Так, например, температура плавления карбида молибдена, который можно рассматривать как аналог оксикарида, составляет 2993 К [7], а металлический молибден плавится при 2893 К. Как показал проведенный эксперимент, соотношение по массе металлического Mo и мочевины 1 : 1, приводит к значительному переизбытку металла в конечном продукте, что может приводить к некоторому искажению экспериментальных результатов рентгенографии и растровой электронной микроскопии. В нашем случае рентгенографические исследования с точки зрения рентгеноструктурного анализа фиксируют присутствие как металлического Mo, так и оксикарида MoOC (табл.1), а данные EDX-анализа (табл. 2) не отражают наличие углерода в исследуемой системе, хотя в дополнительно приведенных данных о фракции из бункера он присутствует. Таким образом, опираясь на термодинамику и химизм процессов формирования

карбидных и оксикарбидных фаз можно сказать, что значительная толщина металлического молибденового покрытия не позволяет точно определить истинный химический состав кубического оксикарбида молибдена. Для удаления металлического молибдена было предложено произвести химическое травление в различных растворах кислот и щелочей.

Авторы выражают благодарность канд. техн. наук Э. К. Добринскому (ФГУП ГНИИХТЭОС) за помощь в проведении экспериментов по плазменной переконденсации механической смеси молибдена и мочевины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бородин В. И. Низкотемпературная плазма в процессах получения металлов / В. И. Бородин // Материалы лекций и докладов Школы-семинара «Методы и техника экспериментального исследования процессов самоорганизации упорядоченных структур в плазменно-пылевых образованиях» и Школы молодых учёных «Актуальные проблемы приложений физики низкотемпературной плазмы», 2003. 10 с.
2. Стороженко П. А. Нанодисперсные порошки: методы получения и способы практического получения / П. А. Стороженко, Ш. Л. Гусейнов, С. И. Малашин // Российские нанотехнологии. 2009. № 1–2. С. 27–39.
3. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. Third Edition / I. Barin. In collab. with Gregor Platzki. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1995. 2003 с.
4. Войтович Р. Ф. Окисление карбидов и нитридов / Р. Ф. Войтович. Киев: Наук. думка, 1981. 192 с.
5. Ferguson I. F. Decomposition of Molybdenum Hexacarbonyl / I. F. Ferguson, J. B. Ainscough // Nature. 1964. V. 202. P. 1327–1328.
6. Особенности углекислотной конверсии метана на MoO_3 , $\text{MoO}_x\text{-C}$ и $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ / Т. Ф. Шешко [и др.] // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 10. С. 62–67.
7. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. Ленинград : Химия, 1977. 81 с.